

**Schlichte zur Behandlung von Glasfasern sowie mit diesen Schlichten  
ausgerüstete Glasfasern**

**Die Erfindung betrifft eine Schlichte zur Behandlung von Glasfasern sowie Glasfasern, welche mit dieser Schlichte ausgerüstet sind, insbesondere auch derart ausgerüstete Radierfasern aus Glas.**

**Glasfasern sind schon seit sehr langer Zeit bekannt. Die Herstellung von Glasfasern kann durch Verarbeitung einer Glasschmelze zum Beispiel nach dem Düsenblas-, Schleuder- oder Düsenziehverfahren erfolgen. Glasfasern können als sog. Stapelfasern hergestellt werden, d. h. Fasern mit einer bestimmten Länge oder auch als Filamente, häufig auch als Endlosfasern bezeichnet, gewonnen werden.**

**Bei der Herstellung von Glasfasern ist es unbedingt erforderlich, die Fasern mit einer sog. Schlichte zu versehen. Diese Schlichte hat u. a. die Aufgabe, die Fasern gegenseitig zu schützen, d. h. zu verhindern, dass sie durch gegenseitiges Reiben durch Abrieb beschädigt werden oder dass es beim gegenseitigen mechanischen Einwirken zur Querfragmentierung (Bruchbildung) kommt.**

**Eine weitere Aufgabe der Schlichte ist es, den Schneidvorgang der Fasern zu erleichtern, wobei es hier insbesondere darauf ankommt, gleiche Stapellängen zu erreichen. Weiter soll die Schlichte auch die Agglomeration von Fasern vermeiden und insbesondere die Dispergierbarkeit von Kurzfasern in Wasser verbessern, um gleichmäßige Flächengebilde nach dem Naßlegeverfahren zu erhalten. Die Schlichte soll auch dafür sorgen, daß zwischen Glasfasern und Polymeren, in welchen die Glasfasern als Verstärkungskomponente wirken, ein guter Zusammenhalt gewährleistet ist. Dies ist für die sog. glasfaserverstärkten Kunststoffe, auch GFK genannt, von größter Bedeutung.**

Schließlich soll eine Schlichte auch den Glasfasern eine gewisse Geschmeidigkeit verleihen und die gegenseitige Reibung der Filamente herabsetzen, insbesondere im Hinblick auf eine gute Weiterverarbeitung der Fasern zu den verschiedensten Produkten.

Die bisher für das Beschichten von Glasfasern entwickelten Schichten enthalten im Allgemeinen eine ganze Reihe von Bestandteilen, nämlich Filmbildner, Gleitmittel, Netzmittel, Haftvermittler und sonstiges.

Der Filmbildner verleiht dem Faserbündel die Integrität, er schützt die Glasfilamente vor gegenseitiger Reibung und ist auch für die Affinität zum Kunstharz und damit für die Festigkeit und den Zusammenhalt des Verbundwerkstoffes verantwortlich.

Als Filmbildner werden u. a. Stärkederivate, Polymere und Copolymere von Vinylacetat und Acrylestern, Epoxidharzemulsionen, Polyurethanharze, Polyamide mit einem Anteil von 0,5 bis 12 % Gewichtsprozent bezogen auf die gesamte Schlichte eingesetzt.

Das Gleitmittel in der Schlichte verleiht den geschlichteten Glasfasern und den Glasfaserprodukten Geschmeidigkeit und setzt die gegenseitige Reibung der Glasfasern sowohl bei der Herstellung als auch bei der Weiterverarbeitung herab. Die meisten Gleitmittel beeinträchtigen jedoch die Haftung zwischen Glas und Harz.

Als Gleitmittel werden u. a. Fette, Öle, Polyalkylenamine in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% eingesetzt.

Die ebenfalls in den bekannten Schlichtemittel eingesetzten Netzmittel haben die Aufgabe die Oberflächenspannung herabzusetzen und für eine verbesserte Benetzung der Filamente mit der Schlichte zu sorgen. Als Netzmittel werden in wässrigen Schlichtemitteln z. B. Polyfettsäureamide beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

Da die meisten Harze (Polymere) keine gute Affinität zum Glas aufweisen, ist es erforderlich zwischen Glas und Harz eine sog. Brücke zu schaffen, die eine bessere Kraftübertragung im Verbund bei Verbundwerkstoffen ermöglicht. Dies geschieht durch sogenannte Haftvermittler. Die Haftvermittler erhöhen die Adhäsion von Polymeren an der Glasoberfläche.

Als Haftmittel dienen meistens organofunktionelle Silane, wie z. B.  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxsilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxsilan,  $\gamma$ -Glycidyloxypropyltrimethoxsilan und ähnliches.

Bevor die Silane der wässrigen Schlichte zugesetzt werden, werden sie meistens zu Silanolen hydrolysiert. Ein Silanol reagiert mit der reaktiven Glasoberfläche und bildet aus dem absorbierenden Silanol eine Haftmittelschicht mit einer Dicke von ca. 3 nm, die sich wie ein Schutzschleier über die Faseroberfläche zieht.

Der Schutzschleier als Oligomer, anfangs noch löslich, kondensiert später zu vernetzten Strukturen und liegt am Ende nach einer thermischen Behandlung (Trocknung) als ein Siloxan ( $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ ) vor. Die Hydrolysatlösung ist nur begrenzt stabil und neigt zur Kondensation.

Ein weiteres Problem bei der mit Schlichte versehenen Glasfasern ist die Korrosion der Glasfasern. Kommen Glasfasern, insbesondere die stärker alkalischen Glasfasern aus C-Glas mit Wasser in Berührung, beginnt ein

Korrosionsprozess, der auf Auslaugung und Abtragung der Glasoberfläche beruht und mit folgenden chemischen Reaktionen beschrieben werden kann.



Die dabei freiwerdende Lauge wie z. B. NaOH, KOH greift das Kieselsäuregerüst der Glasfasern an, wobei folgender chemischer Prozess abläuft:



In der EP 0 450 638 A1 wird eine chemische Zusammensetzung beschrieben, die als Schichte für das Ausrüsten von Glasfasern dienen soll. Diese chemische Zusammensetzung enthält ein wasserlösliches filmbildendes Polymer mit einer Intrinsicviskosität von weniger als ca. 150 mPas, ein organofunktionelles Trialkoxysilan, das hydrolisiert wird und zwar ganz, teilweise oder auch nicht hydrolisiert wird, ein kationisches Gleitmittel sowie ein Epichlorhydrinpolyamid- Reaktionsprodukt sowie Wasser. Die dort beschriebene Zusammensetzung, die härtbar ist, soll insbesondere der Verbesserung der Schneidfähigkeit der Fasern dienen. Die Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion wird in dieser Europäischen Patentanmeldung nicht angesprochen, auch ist nicht von Radierfasern die Rede.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Schichte zur Verfügung zu stellen, die zu mit einer Schichte ausgerüsteten Glasfasern führt, die nicht oder erheblich weniger zu Korrosion neigen. Aufgabe der Erfindung ist es ferner, eine Schichte zur Verfügung zu stellen, die einfach herzustellen ist und die folgenden Anforderungen erfüllt, nämlich eine gute Faserschneidfähigkeit, eine

**gute Faserbenetzung mit dem Bindemittel sowie eine ausreichende Steifigkeit der Filamente.**

**Überraschenderweise wurde diese Aufgabe gelöst durch eine Schlichte für Glasfaser, welche im Wesentlichen neben Wasser nur einen Filmbildner, einen Haftvermittler und eine organische Säure zur Herstellung eines pH-Wertes im sauren Bereich enthält.**

**Vorzugsweise enthält die Schlichte als Filmbildner Polyvinylpyrrolidon. Als Haftvermittler ist insbesondere ein zum Silanol hydrolisiertes  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan geeignet.**

**Als Mittel zum Einstellen eines pH-Wertes im sauren Bereich ist Essigsäure besonders geeignet.**

**Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Schlichte setzt sich zusammen aus 0,02 bis 0,08 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 0,3 bis 0,5 Gew.-%  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan, 0,18 bis 0,24 Gew.-% Essigsäure, Rest Wasser, wobei die Summe der Bestandteile 100 % ergibt.**

**Die vorstehend gemachten Gewichtsprozent-(Gew.-%)-Angaben beziehen sich auf die Substanz als solche. Zum Ansetzen dieser bevorzugten Ausführungsform wird Polyvinylpyrrolidon bevorzugt als 20-prozentige wässrige Lösung eingesetzt, die Essigsäure wird in einer Konzentration von 60 % eingesetzt. Die Angabe Rest Wasser bezieht sich auf die Gesamtmenge Wasser, die in der Schlichte vorhanden ist, wobei, um auf 100-prozent Bestandteile zu kommen, das Gesamtwater sich aus dem Verdünnungswasser vom Polyvinylpyrrolidon, dem Verdünnungswasser bei der 60-prozentigen Essigsäure sowie dem zur Vervollständigung auf 100 Teile zugesetzten zusätzlichen Wasser errechnet.**

Der pH des erfindungsgemäßen Schlichtemittels beträgt vorzugsweise 4,5 bis 5,0. Der Festkörperanteil der erfindungsgemäßen Schlichte, d. h. der Anteil an Filmbildner und Haftvermittler liegt vorzugsweise zwischen 0,3 und 0,6 Gew.-%.

Unter Radierfasern versteht man Glasfasern, die u. a. eingesetzt werden zum Polieren, zum Reinigen von Flächen auch Scheiben von Fernsehapparaten oder Monitoren, zum Polieren von Juweliererzeugnissen, zur Rostbeseitigung usw. Diese Radierfasern werden z. B. in Schleifscheiben eingesetzt, finden auch Verwendung in Reinigungstüchern und dergleichen. Es handelt sich dabei um Fasern von sehr feinem Titer, z. B. Durchmesser im Bereich von 50 µm. Bevorzugt sind Fasern mit einem Durchmesser von 30 bis 70 µm.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Glasfasern, welche mit einer der vorstehend beschriebenen Schlichte ausgerüstet sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Radierfasern aus Glas, welche mit einer der vorstehend beschriebenen Schlichten ausgerüstet sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schlichte kann z. B. auf folgende Weise geschehen: Zunächst wird Wasser mit einer entsprechenden Menge Essigsäure, z. B. 60 %-ige Essigsäure, vermenkt und vorgelegt. Daneben wird  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan mit entionisiertem Kaltwasser und etwas Essigsäure zum Aminosilanol hydrolysiert. Die Hydrolysedauer beträgt im Allgemeinen etwa 15 Minuten. Die so erhaltene Hydrolysemischung wird dem mit Essigsäure angesäuerten Wasser zugegeben.

**Polyvinylpyrrolidon wird unter Röhren mit Heißwasser verdünnt und dem Ansatz zugesetzt. Zusammen wird die restliche Wassermenge zugegeben, weiter gerührt und der pH-Wert der Schlichte bestimmt.**

**Die so erhaltene Schlichte ist sofort fertig zum Schlichten von Glasfasern.**

**Es war besonders überraschend, daß die erfindungsgemäße Schlichte nicht nur die Korrosionsbeständigkeit der derart ausgerüsteten Fasern erhöht, sondern daß auch Faserschneidfähigkeit, die Radierfähigkeit, die Faserbenetzung, die Steifigkeit nicht beeinträchtigt werden.**

**Die so ausgerüsteten Fasern neigen nicht zum Agglomerieren und sind besonders geeignet, als Radierfasern eingesetzt zu werden.**

**Die Erfindung wird anhand folgenden Beispiels näher erläutert:**

**Beispiel**

150 kg Wasser und 680 g Essigsäure (60 %), werden vorgelegt. 800 g  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan (A1100) wird mit 8 kg entionisiertem Kaltwasser und 20 g 60-% Essigsäure zum Aminosilan hydrolysiert. Die Hydrolysedauer beträgt 15 Minuten bei Raumtemperatur. Die Hydrolysatlösung wird sodann zu der angesäuerten Wasserlösung zugegeben.

400 g Polyvinylpyrrolidon (K90 als 20 %-ige wässrige Lösung) wird unter Röhren in 8 kg Heißwasser verdünnt und dem Ansatz zugesetzt. Sodann wird mit weiterem Wasser (32,1 kg) auf 100 Teile erhöht. Nach weiterem Röhren wird der pH-Wert bestimmt und die Schlichte ist sofort gebrauchsfertig.

Bei dem verwendeten Polyvinylpyrrolidon K90 handelt es sich um ein Produkt der ISP Global Technology Deutschland GmbH, 50203 Frechen und bei dem verwendeten Aminosilan A1100 um ein Produkt der Witco Specialty Chemicals GmbH, 36396 Steinau a. d. Strasse.

**Patentansprüche**

1. Schlichte für Glasfaser, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Wesentlichen neben Wasser nur einen Filmbildner, einen Haftvermittler und eine organische Säure zur Herstellung eines pH-Wertes im sauren Bereich enthält.
2. Schlichte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Filmbildner Polyvinylpyrrolidon ist.
3. Schlichte nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler ein zum Silanol hydrolisierte  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan ist.
4. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zum Einstellen eines pH-Wertes im sauren Bereich Essigsäure ist.
5. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlichte sich zusammensetzt aus 0,02 bis 0,08 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon 0,3 bis 0,5 Gew.-%  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan, 0,18 bis 0,24 Gew.-% Essigsäure Rest Wasser, wobei die Summe der Bestandteile 100 % ergibt.
6. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert 4,5 bis 5,0 beträgt.
7. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Filmbildner und Haftvermittler in der Schlichte zwischen 0,3 und 0,6 Gew.-% liegt.

8. **Glasfasern ausgerüstet mit einer Schlichte gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7.**
  
9. **Radierfasern aus Glas ausgerüstet mit einer Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8.**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008181

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C03C25/26 C03C25/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 18 046 A (SCHULLER GMBH) 28 October 1999 (1999-10-28) claims	1-8
Y	-----	9
Y	DE 34 47 213 A (BAYER AG) 26 June 1986 (1986-06-26) claims	9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## • Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

3 December 2004

Date of mailing of the International search report

10/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008181

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19818046	A 28-10-1999	DE 19818046 A1	28-10-1999
DE 3447213	A 26-06-1986	DE 3447213 A1	26-06-1986

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C03C25/26 C03C25/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 18 046 A (SCHULLER GMBH) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) Ansprüche	1-8
Y	-----	9
Y	DE 34 47 213 A (BAYER AG) 26. Juni 1986 (1986-06-26) Ansprüche	9
	-----	

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
 \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  
 \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist  
 \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  
 \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
 \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3. Dezember 2004

10/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bommel, L

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008181

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19818046	A 28-10-1999	DE 19818046 A1	28-10-1999
DE 3447213	A 26-06-1986	DE 3447213 A1	26-06-1986